

BEST AVAILABLE COPY

(43)Date of publication of application : 25.07.1995

C08G 59/40
C08G 73/00
C08L 63/00
C09D163/00
C09D163/00
C09D163/00
C09D163/00
H01B 1/20
H05K 1/09
H05K 3/40

(71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH CORP
<IBM>

(72)Inventor : ARLDT ROY LYNN
BOYKO CHRISTINA MARIE
CAYSON BURTRAN JOE
KOZLOWSKI RICHARD MICHAEL
KULESZA JOSEPH DUANE
LAUFFER JOHN M
LIU PHILIP CHIHCHAU
MARKOVICH VOYA R
MAHMOUD ISSA SAID
MUSKA JAMES FRANCIS
PAPATHOMAS KOSTAS
SABIA JOSEPH GENE
SCHUMACHER RICHARD ANTHONY

Priority number : 93 154341 Priority date : 17.11.1993 Priority country : US

(57)Abstract:

CONSTITUTION: The fill composition consists of (A) about 35 to about 95 wt.%, preferably about 60 to about 92 wt.%, of conductive powder and (B) about 5 to about 65 wt.%, preferably about 8 to about 40 wt.%, of a binder, where the component B comprises (C) about 25 to about 100 wt.% of an alicyclic epoxy resin, a novolack epoxy resin and/or a cyanate ester resin, (D) 0 to about 75 wt.% of a curing agent (about 25 to about 75 wt.% when the resin is an alicyclic epoxy resin) and (E) a catalyst in an amount sufficient to accelerate the curing of the resin. When this fill composition is filled into the vias and through holes of a circuit carrier and cured, the shrinkage percentage is less than about 0.8%.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-188391

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	N J J			
73/00	N T B			
C 0 8 L 63/00	N K U			
C 0 9 D 163/00	P H Z			
	P J P			

審査請求 有 請求項の数26 OL (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-231249

(22) 出願日 平成6年(1994)9月27日

(31) 優先権主張番号 1 5 4 3 4 1

(32) 優先日 1993年11月17日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州

アーモンク (番地なし)

(72) 発明者 ロイ・リン・アルリット

アメリカ合衆国78627 テキサス州ジョージタウン ビー・オー・ボックス381

(74) 代理人 弁理士 合田 潔 (外2名)

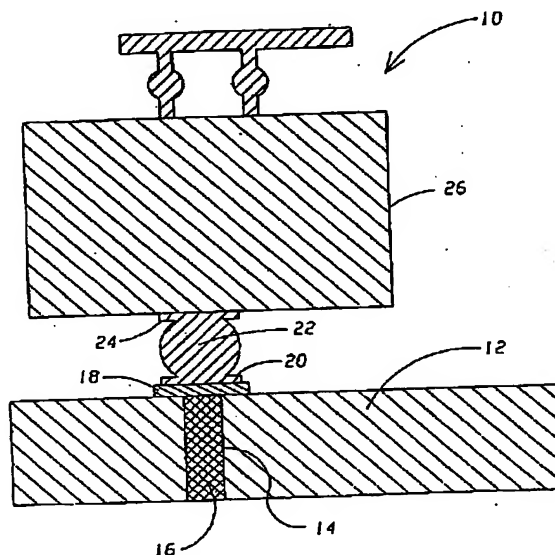
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パイア充填組成物およびその充填方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、回路板の貫通穴またはパイアを充填することにより、はんだが貫通穴またはパイアに引き込まれることなく、直接はんだ接続を可能にすることにある。

【構成】 充填組成物はエポキシまたはシアネート組成物からなる。充填組成物を硬化させ、オーバーブレーティングすると、相互接続のためのはんだ接続を支持し、平坦ではんだ付け可能な表面を形成する。実施例によっては、硬化した充填組成物が導電性であるという利点を有する。本発明はまた、このような充填組成物により貫通穴を充填するいくつかの新規の方法、および貫通穴およびパイア内に形成する抵抗にも関するものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】回路キャリアのバイアおよび貫通穴を充填する充填組成物であって、

- a. 約5ないし約65重量%の、
 - i. 約25ないし約100重量%の、脂環式エポキシ樹脂、ノボラック・エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、およびこれらの混合物からなるグループから選択した樹脂と、
 - ii. 0ないし約75重量%、樹脂が脂環式エポキシ樹脂である場合には約25ないし約75重量%の硬化剤と、
 - iii. 上記樹脂の硬化を促進させるのに十分な量の触媒と、
- からなるバインダと、
- b. 約35ないし約95重量%の導電性粉末と、
- を含み、
上記充填組成物をバイアおよび貫通穴に充填し、硬化させた場合、実質的に空隙がなく、収縮が約0.8%未満であることを特徴とする充填組成物。

【請求項2】上記樹脂が、分子量が約200ないし800である脂環式エポキシ樹脂であり、上記硬化剤が無水物硬化剤であり、上記導電性粉末が金属粉からなることを特徴とする、請求項1記載の充填組成物。

【請求項3】上記脂環式エポキシ樹脂が7-オキサビシクロ(4.10)ヘプタン-3-カルボン酸7-オキサビシクロ(4.1)ヘプト-3-イルメチルエステルであり、上記触媒が第三アミンまたはイミダゾールであり、無水物硬化剤がヘキサヒドロフタル酸無水物またはメチルヘキサヒドロフタル酸無水物であり、導電性粉末が金属粉からなることを特徴とする、請求項2記載の充填組成物。

【請求項4】上記樹脂が、エポキシ当量あたりの重量が約200ないし約500のエポキシ・ノボラック樹脂であり、さらに約10ないし約60%の有機溶剤を含有することを特徴とする、請求項1記載の充填組成物。

【請求項5】上記有機溶剤がメチルエチルケトンを含み、上記硬化剤がテトラブロモビスフェノールAを含み、上記エポキシ・ノボラック樹脂がエポキシ当量約230ないし約400、融点約80℃のものであり、上記導電性粉末がカーボンであることを特徴とする、請求項4記載の充填組成物。

【請求項6】上記有機溶剤がメチルエチルケトンを含み、上記硬化剤がテトラブロモビスフェノールAを含み、上記エポキシ・ノボラック樹脂がエポキシ当量約230ないし約400、融点約80℃のものであり、上記導電性粉末が金属であることを特徴とする、請求項4記載の充填組成物。

【請求項7】上記導電性粉末が銅を含むことを特徴とする、請求項6記載の充填組成物。

【請求項8】上記樹脂がシアネートエステル樹脂であることを特徴とする、請求項1記載の充填組成物。

【請求項9】上記シアネートエステル樹脂が4, 4'-エチリデンビスフェノールジシアネートを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛またはオクタン酸マンガンであることを特徴とする、請求項8記載の充填組成物。

【請求項10】上記シアネートエステル樹脂がビスフェノールMジシアネートを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛を含むことを特徴とする、請求項8記載の充填組成物。

【請求項11】上記シアネートエステル樹脂がビスフェノールMジシアネートおよび4, 4'-エチリデンビスフェノールジシアネートを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛であることを特徴とする、請求項8記載の充填組成物。

【請求項12】上記シアネートエステル樹脂が4, 4'-エチリデンビスフェノールジシアネートおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテルを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛を含むことを特徴とする、請求項8記載の充填組成物。

【請求項13】上記シアネートエステル樹脂が4, 4'-エチリデンビスフェノールジシアネートおよびジニルフェニルシアネートを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛を含むことを特徴とする、請求項8記載の充填組成物。

【請求項14】上記シアネートエステル樹脂が4, 4'-エチリデンビスフェノールジシアネートおよびエポキシ当量約230ないし約400、融点約80℃であるエポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂を含み、触媒がオクタン酸亜鉛を含むことを特徴とする、請求項8記載の充填組成物。

30 【請求項15】基板中のバイアまたは貫通穴などの開口を充填する方法であって、

- a. 少なくとも1個の充填すべき開口を有する基板を用意し、
- b. 充填組成物を含み、充填組成物を開口に射出するための射出装置を用意し、
- c. 充填組成物を開口に射出する工程を含む方法。

【請求項16】上記充填組成物が金属を含んでおり、さらに充填した開口をオーバープレートするために、該金属をシード層として使用することを特徴とする、請求項15記載の方法。

40 【請求項17】基板中のバイアまたは貫通穴などの開口に硬化性充填組成物を供給する方法であって、

- a. 少なくとも1個の充填すべき開口を有する基板を用意し、
- b. 充填組成物を用意し、
- c. 充填組成物のキャリアを用意し、
- d. 充填組成物を上記キャリアにコーティングし、
- e. 上記基板の開口と位置合わせされた少なくとも1個の開口を有するマスクを上記基板の表面上に置き、
- f. 上記マスクを置いた基板上に上記充填組成物をコー

ディングした上記キャリアを置き、

g. 上記キャリアに十分な熱と圧力をかけて上記充填組成物を上記開口中に流入させる工程を含む方法。

【請求項18】上記充填組成物が金属を含んでおり、さらに充填した開口をオーバープレートするために、該金属をシード層として使用することを特徴とする、請求項17記載の方法。

【請求項19】回路キャリア中に抵抗を形成する方法であって、

- a. 少なくとも1個の開口を有する回路キャリアを用意し、
- b. 開口に抵抗充填組成物を充填して、端部が露出した抵抗を設け、
- c. 抵抗の抵抗値を測定し、
- d. 抵抗をトリミングして所期の抵抗値を得る工程を含む方法。

【請求項20】上記充填組成物が金属を含んでおり、さらに充填した開口をオーバープレートするために、該金属をシード層として使用することを特徴とする、請求項19記載の方法。

【請求項21】回路キャリア中に所定の抵抗値を有する抵抗を形成する方法であって、

- a. 少なくとも1つの、寸法または体積が既知の開口を有する回路キャリアを用意し、
- b. 下記の式により、所定の抵抗値を得るのに必要な材料の固有抵抗値を計算し

$$R = \rho L / A$$

R = 抵抗値 (Ω)

ρ = 材料の固有抵抗 (Ω · cm)

L = 抵抗の長さ = 回路板の厚さ

A = 断面積

- c. 工程bで計算した材料の固有抵抗値の充填組成物を生成し、
- d. 上記開口を上記抵抗充填組成物で充填する工程を含む方法。

【請求項22】2つの回路キャリア間を接続する方法であって、

- a. 少なくとも1つの開口を有する第1の回路キャリアを用意し、
- b. 表面上に少なくとも1つのソルダ・ボールを有する第2の回路キャリアを用意し、
- c. 充填組成物を用意し、
- d. 上記開口に上記充填組成物を充填し、
- e. 上記充填した開口の少なくとも1端に金属をオーバープレートしてパッドを形成し、
- f. 上記ソルダ・ボールを上記パッドに接続する工程を含む方法。

【請求項23】a. 少なくとも1つの、充填組成物を充填した開口を有する第1の回路キャリアを形成し、

- b. 充填した開口の上面に設けた金属パッドと、

c. パッドの上面に設けたソルダ・ボールからなる、回路キャリア。

【請求項24】上記開口がメッキした貫通穴またはメッキしたバイアであることを特徴とする、請求項23記載の回路キャリア。

【請求項25】上記開口がメッキしない貫通穴またはメッキしないバイアであることを特徴とする、請求項23記載の回路キャリア。

【請求項26】上記ソルダ・ボール上にさらに第2の回路キャリアを有することを特徴とする、請求項23記載の回路キャリア。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、回路板の貫通穴またはバイアを充填する充填組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】回路板の製造で、セラミック・モジュールなどのモジュールのソルダ・ボール接続は、従来のピン・イン・ホール技術と比較して、電気的性能に著しい利点を有する。ピン・イン・ホール技術は、突起またはピンを回路板の対応する穴に挿入することにより、モジュールを回路板に接続する技術である。ピン・イン・ホール接続は、機械的な考慮により、回路板の表面積のかなりの部分を占め、小型化を妨げている。反対に、ソルダ・ボール技術によれば、モジュール上のはんだの球を回路板の表面の対応する接点に接合することにより、モジュールを回路板に接続する。

【0003】具体的には、高融点のソルダ・ボールをモジュールの裏側に置き、低融点のソルダ・ペーストのリフロー・プロセスによりモジュールに取り付ける。次に、モジュールをスクリーン印刷した低融点のソルダ・ペーストにより回路板の表面に取り付ける。モジュールの回路板への取り付けは、回路板の表面だけで行われるため、取り付けランド、ドリル径、クリアランス・ランドの寸法などは減少させ、配線面積を増大させることが可能になる。ソルダ・ボール接続は、信号ネット長が短くなるため、システム速度が速くなり、またバイアおよびランドの直径が減少するため、配線密度が高くなるという利点がある。

【0004】しかし、ソルダ・ボール接続技術の問題は、ソルダ・ボール接続を従来の貫通穴すなわちバイアで行った場合に発生する。このような接続を行おうとした場合、ソルダ・ボールを回路板に接続するのに使用するスクリーン印刷した共融ペーストが、リフロー工程中に所期の相互接続の場所から穴を通して流れてしまう。これにより、はんだ接続が不十分になり、信頼性がなくなる。

【0005】モジュールを直接パッド型のランドに取り付けようとする試みのひとつは、ソルダ・ボールを取り付ける前に貫通穴にあらかじめはんだを充填して固体の

ランドを形成する方法である。しかし、回路板の組立中にははんだが穴に引き込まれて相互接続の場所から流れてしまう。このはんだの引き込まれ、すなわち「ウィッキング」により、ボールの下に空洞を生じ、亀裂の原因となり、はんだ接続が不十分になり、信頼性がなくなる。

【0006】ソルダ・ボールを貫通穴に接続する問題を解決するもうひとつの方法は、固体の銅のランドがメッキした貫通穴すなわちパイアから置換された「犬の骨」型の末端を使用する方法である。固体の銅のランドにはんだを接続した後、回路線によりパイアすなわち貫通穴に接続する。犬の骨型の末端によりはんだ接続は良好になるが、配線性が減少し、信号線が長くなるため、パッド・ソルダ・ボール接続のパイアによる利点が減少する。同時に、回路線が回路板の表面の空間、すなわち「リアルエステート」を占領する。

【0007】また、パイアおよび貫通穴をある種の重合体材料で充填する試みもなされたが、このような重合体材料はパイアの充填が十分でなく、かなりの空洞を生じる。このような重合体材料は、溶剤の蒸発を必要とするため、処理時間が長くなる。これらの重合体材料はまた、溶剤の蒸発により収縮する傾向があり、表面が平坦でなくなり、さらに空洞も増える。このような材料のもうひとつの欠点は、はんだ付けが限定されることである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ソルダ・ボール接続を直接貫通穴に行い、これによりリアルエステートの消費を少なくし、信号線の長さを短縮し、配線性を増大し、さらに満足できるはんだ接続を行うことが望ましい。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、メッキした貫通穴にエポキシまたはシアネートの充填組成物を充填することにより、はんだがパイアまたは貫通穴に引き込まれることなく、パイアまたは貫通穴に直接はんだ接続を行うことができる。本充填組成物を硬化させ、上にメッキすると、充填組成物はソルダ・ボールを支持し、相互接続のための平坦ではんだ付け可能な表面が形成する。硬化した充填組成物は、さらに導電性であるという利点を有する。本発明はまた、貫通穴などの開口をこのような充填組成物で充填するいくつかの新規の方法と、このような開口に置かれた抵抗に関するものである。

【0010】

【実施例】本発明によれば、メッキし、またはメッキしない貫通穴およびパイアにエポキシまたはシアネートの充填組成物を充填することにより、はんだがパイアまたは貫通穴に引き込まれることなく、パイアおよび貫通穴に直接はんだ接続を行うことができる。充填組成物を硬化させ、メッキすると、充填組成物がソルダ・ボールを支持し、はんだがソルダ・ジョイントから引き込まれる

通路を除去して、相互接続のための平坦なはんだ付け可能な表面が形成される。充填組成物には、銅などの導電性粉末が存在するため、導電性、熱安定性、はんだ付性などの利点も有する。本発明はまた、回路キャリアなどの基板に設けた貫通穴およびパイアに、このような充填組成物を充填するいくつかの新規の方法に関するものである。回路キャリアは、たとえば、回路板、カード、セラミック基板、有機または無機のマルチ・チップ・モジュール、有機または無機の単チップ・モジュールが含まれる。

【0011】図1に、充填組成物16を充填した貫通穴14を有する基板12を示す。充填した貫通穴14の上には、パッド18があり、その上には低融点のはんだ20がある。はんだ20の上にはソルダ・ボール22が置かれ、その上にははんだ24が置かれている。チップ・キャリア26は、チップが取り付けられたものが示されており、はんだ24の上に置かれている。

【0012】好適な印刷回路板には、従来のFR-4エポキシおよび耐熱性樹脂、たとえば、耐熱性エポキシ、ポリイミド、シアネート（トリアジン）、フッ素樹脂、セラミック充填フッ素樹脂、ベンゾシクロブテン類、パーフルオロブタン類、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド類、ポリエーテルケトン類、ポリフェニルキノキサリン類、ポリベンゾキサゾール類、ポリフェニルベンゾビスチアゾール類、およびこれらの混合物などがある。

【0013】充填組成物

充填組成物は、導電性粉末、触媒、およびバインダを含む。具体的にはバインダ組成物は、エポキシ組成物またはシアネート組成物のいずれかである。エポキシ組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤、導電性粉末、および触媒を有する。本エポキシ樹脂は、脂環式エポキシ樹脂またはエポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂のいずれかである。使用するエポキシ樹脂により、他の成分も追加する。本充填組成物は、たとえばパイアおよびメッキし、またはメッキしない貫通穴を含む貫通穴などの開口を充填するのに使用することができる。開口の所期の用途により、充填組成物は導電性でも絶縁性でもよい。ある種の充填組成物は、制御された、選択した電気抵抗を有する抵抗を開口内に形成するのに使用される。

【0014】「導電性粉末」導電性粉末は、炭素の粉末、および金属、たとえば、銅、銀、ニッケル、モリブデン、金、パラジウム、白金、アルミニウムなどの粉末、およびこれらの混合物を含む、導電性の粉末からなり、平均粒径は0.1ないし75ミクロン、好ましくは0.5ないし25ミクロン、さらに好ましくは約0.5ないし約10ミクロンである。好適な銅の粉末は、アルカン・パウダース・アンド・ピグメンツ（Alcan Powder & Pigments）またはメツ・メタラージカル・コーポレーション（Metz Metallurgical Corporation）から市

販されている。任意で、電気絶縁性粉末、たとえば、酸化アルミニウム、92%アルミナ、96%アルミナ、窒化アルミニウム、窒化シリコン、シリコンカーバイド、酸化ベリリウム、窒化ホウ素、高圧またはプラズマCVDダイヤモンドなどを、導電性粉末に添加することができる。熱伝導性粉末の熱伝導率は約0.8ないし約1.4 W/m・Kであることが好ましい。

【0015】添加する導電性粉末の量は、抵抗を形成するために制御された固有抵抗を有する充填組成物を生成し、または導体を形成する充填組成物を生成する量とする。

【0016】本発明のエポキシ充填組成物は、バインダと導電性粉末の重量に対して約5ないし約65%、好ましくは約8ないし約40%のバインダと、バインダと導電性粉末の重量に対して約35ないし約95%、好ましくは約60ないし約92%の熱伝導性粉末を含有する。本明細書では、「バインダ」とは充填組成物の非金属、非溶剤成分を意味する。

【0017】「エポキシ充填組成物」

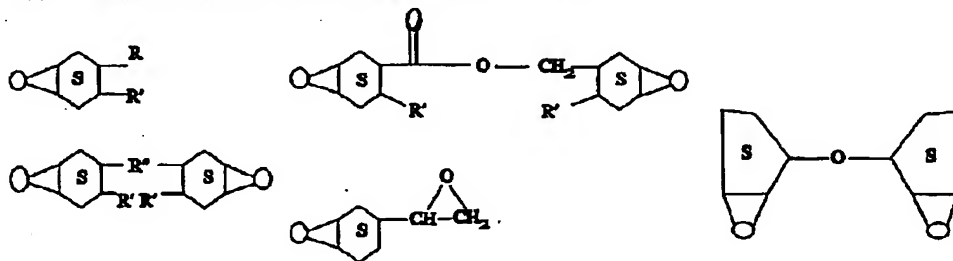
「脂環式エポキシ充填組成物の実施例」脂環式エポキシ充填組成物は、バインダと導電性粉末の重量に対して約35ないし約95%、好ましくは約60ないし約92%の熱伝導性粉末と、バインダと導電性粉末の重量に対して約5ないし約65%、好ましくは約8ないし約40%のバインダからなる。バインダは、約25ないし約75重量%、好ましくは約30ないし約60重量%の脂環式エポキシ樹脂、約25ないし約75重量%、好ましくは約30ないし約40重量%の無水物硬化剤、脂環式エポキ*

*キシ樹脂の硬化に触媒作用を有するのに十分な量、好ましくは約0.05ないし約10重量%、さらに好ましくは約1ないし約5重量%の触媒、および、任意で、バインダの重量の約0ないし約25重量%、好ましくは約5ないし約20重量%の柔軟剤からなる。

【0018】脂環式エポキシ組成物は溶剤を必要としないため、脂環式エポキシ組成物を乾燥する必要がなく、処理時間が大幅に節減される。本発明の脂環式エポキシ組成物は、溶剤を含有しないか、ほとんど含有せず、含有しても非反応性有機溶剤が0.2重量%未満である。

【0019】好適な脂環式エポキシ樹脂は、1分子当たり2個以上の1,2エポキシ基を含有する、非グリシジルエーテルエポキシドである。これは一般に、シクロオレフィンなどの不飽和芳香族炭化水素を、過酸化水素または過酢酸、過安息香酸などの過酸を使用してエポキシ化して生成する。有機過酸は、一般に過酸化水素をカルボン酸、酸塩化物、またはケトンのいずれかと反応させて、化合物R-COOOHを生成させる。これらの材料は周知のものであり、これらの合成については、J. バードソン (J. Byrdson)、プラスチック・マテリアルズ (Plastic Materials)、1966年、p. 471に記載されている。このような非グリシジルエーテル脂環式エポキシ樹脂は、環構造を有し、エポキシド基が環の一部であり、または環構造に結合している。これらのエポキシ樹脂は、エステル結合を含むものでもよい。適した非グリシジルエーテル脂環式エポキシ樹脂は、下記の構造を有する。

【化1】



式中、Sは飽和環構造、RはCHOCH₂、O(CH₂)、CHOCH₂、OC(CH₃)、CHOCH₂のグループから選択した基、R'はCH₂OOCおよびCH₂OOC(CH₂)、COOのグループから選択した基である。

【0020】適当な非グリシジルエーテル脂環式エポキシ化合物の例には、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2個のエポキシド基を有し、その1個は環構造の一部であるビニルシクロヘキサジエノキサイド、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、およびジシクロペンタジエノキサイドがある。

【0021】その他の適当な脂環式エポキシ樹脂には、

1,2-ビス(2,3-エポキシシクロペンチルオキシ)-エタン、2,3-エポキシシクロペンチルグリシジルエーテル、ジグリシジルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルグリシジルエーテル、ビス-(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エーテル、5(6)-グリシジル-2-(1,2-エポキシエチル)シクロ[2.2.1]ヘプタン、シクロヘキサ-1,3-ジエンジオキサイド、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレートなどのグリシジルエーテルがある。

【0022】1,2-エポキシ基が各種のヘテロ原子ま

たは官能基に結合したエポキシ樹脂も適当であり、たとえば、4-アミノフェノールのN, N, O-トリグリシジル誘導体、3-アミノフェノールのN, N, O-トリグリシジル誘導体、サリチル酸のグリシジルエーテル/グリシジリエステル、N-グリシジル-N'- (2-グリシジロキシプロピル) -5, 5-ジメチルヒダントインまたは2-グリシジロキシ-1, 3-ビス- (5, 5-ジメチル-1-グリシジルヒダントイン-3-イル) -プロパンなどがある。脂環式エポキシ樹脂の混合物も適当である。

【0023】好ましい脂環式エポキシ樹脂には、ユニオン・カーバイド社 (Union Carbide Company) からERL-4221の商品名で市販されている3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3-4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、(系統名: 7-オキサビシクロ (4, 10) ヘプタン-3-カルボン酸7-オキサビシクロ (4, 1) ヘプト-3-イルメチルエステル) およびユニオン・カーバイド社 (Union Carbide Company) からERL-4299の商品名で市販されている3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3-4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートとアジピン酸ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシル) との混合物がある。

【0024】この脂環式エポキシ樹脂は約50ないし約500のエポキシ等量を有し、好ましくは約50ないし約250である。粘性は25℃で約1000センチポアズ未満、好ましくは約5ないし約900センチポアズ、さらに好ましくは約300ないし600センチポアズ、最も好ましくは約300ないし約450センチポアズである。分子量は約200ないし約800、さらに好ましくは約200ないし約700、最も好ましくは約200ないし約500、エポキシ当量当たりの重量は約50ないし約500、好ましくは約50ないし約300である。充填組成物のガラス転移温度は130℃以上、好ましくは140℃以上である。したがって、脂環式エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂またはその混合物は、そのエポキシ組成物のガラス転移温度が130℃以上になるように選択する。

【0025】「硬化剤」脂環式エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤は、少なくとも1個のアンヒドリド基を有するカルボン酸から誘導される無水物である。無水物の生成に使用するカルボン酸は、飽和でも不飽和でもよく、脂肪族、脂環式、芳香族、複素環式のいずれでもよい。これらの無水物には、フタル酸無水物、イソフタル酸無水物、ジヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、1, 3, 5, 6, 7, 7-ヘキサクロ-3, 6-エンドメチレン-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物 (クロレンジン酸無水物)、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水クロロコハク酸、無水モノクロロマレイン酸、6-エチル-4-クロロヘキサジエン、1, 2-ジカルボン酸無

水物、3, 6-ジメチル-4-シクロヘキサジエン-1, 2-ジカルボン酸無水物、6-ブチル-3, 5-シクロヘキサジエン1, 2-ジカルボン酸無水物、無水オクタデシルコハク酸、無水ドデシルコハク酸、無水ジオクチルコハク酸、無水ノナデカジエンルコハク酸、無水3-メトキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸、無水3-ブトキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸、ピロメリット酸無水物、ジヒドロピロメリット酸無水物、テトラヒドロピロメリット酸無水物、ヘキサヒドロピロメリット酸無水物、ポリアジピン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、およびこれらの混合物がある。好ましい無水物には、芳香族無水物、ピロメリット酸無水物などの芳香族二無水物、脂肪族無水物、脂環式化合物無水物、およびこれらの塩素化誘導体がある。特に好ましいものは、常態で液体または低融点の無水物である。

【0026】その他の適当な硬化剤には、トリメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、およびピロメリットテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ベンゼン、シクロヘキサンのヘキサカルボン酸三無水物などの多官能性環式無水物がある。また、下記のいずれかの酸の直鎖または環式無水物も硬化剤として適当である。シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、トリメリット酸、脂肪酸の二量体、および過剰のアゼライン酸からの酸二量体などのポリエステル酸、エメリ・ケミカル (Emery Chemical Company) から「エメリ・ジアシッド (Emery Diacid)」の商品名で市販されている等量が500のネオペンチルグリコール。

【0027】無水物硬化剤は、一般に等量ベースで脂環式エポキシ樹脂の約20%ないし約120%、好ましくは約80ないし110%、また、このましくはエポキシ等量の約75%ないし約100%使用する。

【0028】「触媒」触媒は、エポキシ樹脂の架橋を促進するのに有効な量だけ添加する。エポキシ樹脂に適した触媒には、たとえば第三アミンなどのアミン類、オクタン酸スズ (II) などの酸性触媒、およびイミダゾール類がある。適当な第三アミン触媒には、N, N-ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン、イミダゾールならびにテトラクロロメチルエチレンアミン、テトラメチルグアニジン、トリイソプロピルアミン、ピリジン、ピペラジン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、トリシクロヘキシルアミン、キノリン、トリエチルアミン類、トリフェニルアミン、トリ (2, 3-ジメチルシクロヘキシル) アミン、ベンジルジメチルアミン、1, 3-テトラメチルブタンジアミ

ン、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリエチレンジアミンなどがある。適当なイミダゾールは、アミンの窒素または複素環の炭素上に位置する炭素原子が1ないし6個のアリル基またはアリール基を1個ないし複数個有する。適当なイミダゾール類の例には、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、2-ペンチルイミダゾール、2-ヘキシルイミダゾール、2-シクロヘキシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ノニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、1-エチル-2-メチルベンズイミダゾール、2-メチル-5, 6-ベンズイミダゾール、1-ビニルイミダゾール、1-アリル-2-メチルイミダゾール、2-シアノイミダゾール、2-クロロイミダゾール、2-プロモイミダゾール、およびこれらの混合物がある。他の、酸素、イオウ、ハロゲンなどの置換基を有するイミダゾール類には、たとえば、1-(2-ヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジメチロールイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-クロロメチルベンズイミダゾール、2-ヒドロキシベンズイミダゾール、およびこれらの混合物がある。最も適当なイミダゾールは、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾールであるが、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、3, 4-ジアルキルイミダゾールは、適度の温度でのエポキシ反応で硬化を促進し、硬化した材料の熱変形温度が最も高いため好ましい。

【0029】他の適当な触媒は、完全に置換された化合物で、水酸化第四アンモニウム、ハロゲン化第四アンモニウム、ハロゲン化第四ホスホニウム、アルシン類、アミノキシド類、アミノフェノール類、ホスフィンオキシド類、ホスフィン類、ハロゲン化ホスホニウム類、アミン類、ホスホルアミド類、ホスフィンアミン類、および第三アミノフェノール類などがある。これらの触媒の混合物も適当である。

【0030】『ノボラック・エポキシ充填組成物の実施例』ノボラック・エポキシ充填組成物は、バインダと導電性粉末との合計重量に対して、約60%ないし約95%、好ましくは約70%ないし約92%の導電性粉末と、バインダと導電性粉末との合計重量に対して、約5%ないし約40%、好ましくは約8%ないし約30%のバインダからなる。溶剤は、バインダ、導電性粉末および溶剤の合計重量に対して、約10%ないし約60%、

好ましくは約20%ないし約50%、さらに好ましくは約20%ないし約30%添加する。バインダは、約20%ないし約60%、好ましくは約25%ないし約60%のノボラック・エポキシ樹脂、約20%ないし約60%、好ましくは約25%ないし約60%の硬化剤、ノボラック・エポキシ樹脂の硬化に触媒作用を示すのに十分な量の触媒、好ましくは約0.05ないし約10重量%、さらに好ましくは約0.5ないし約3重量%、および任意でバインダ重量の0%ないし約30%、好ましくは約5%ないし約20%の柔軟剤からなる。これらの量は、組成物中のバインダと導電性粉末との合計量に対する比率である。本ノボラック・エポキシ樹脂は、エポキシ当量あたりの重量が約200ないし約500である。

【0031】適当なノボラック・エポキシ樹脂は市販されており、好ましくは水酸化ナトリウムなどの塩基性触媒の存在下で、エビハロヒドリン、たとえばエビクロロヒドリンとノボラック樹脂とを反応させて得たノボラック・エポキシ樹脂を含む。ノボラック樹脂は、ホルムアルデヒドなどのアルデヒドと、1価、2価、または多価フェノールのいずれかとの重縮合生成物である。2価フェノールには、水素、臭素および塩素から選択した1個またはそれ以上で置換され、芳香族環に1個ないし4個の炭素原子、S、S-S、SO、SO₂、CO、またはOを有するアルキレン(たとえばメチレン)、またはアルキリデン(たとえばイソプロピリデン)が結合したフェノールを含む。

【0032】適当なノボラックは、フェノール、クレゾール、 α -および β -ナフトール、o-, m-, またはp-クロロフェノール、フェノールのアルキル誘導体、たとえばo-メチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、p-ノニルフェノール、および他の1価フェノール、およびレゾルシノール、ヒドロキノンなどの多価フェノールから誘導される。2ないし6個の水酸基および6ないし約30の炭素原子を有する多価フェノールは、特にエポキシ樹脂と反応して、線状または架橋高分子樹脂を生成するのに有益である。多価フェノールから誘導されたノボラックは、たとえばハロゲン(フルオロ、クロロ、またはブロモ)または炭化水素基を含む置換基を持ち、芳香族環はS、SO、SO₂、10個以下の炭素原子を含む2価の炭化水素基、および炭化水素基を含有する酸素、イオウ、および窒素、たとえばOR'O、OR'OR'O、SR'S、SR'SR'S、OSiO、OSiOSiO、OCO R'COO、COOR'COO、SOR'SO、SO₂R'SO、(R'は2価の炭化水素基)から選択した基が結合したフェノールが含まれる。

【0033】適当な多価フェノールには、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメチルメタン、(ビスフェノールA)、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルメチルメタン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルジエチルメタ

ン、3, 4'-ジヒドロキシジフェニルメチルプロピルメタン、2, 3'-ジヒドロキシジフェニルエチルフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルプロピルフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルブチルフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルジトリルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルトリルメチルメタンなどがあるが、これらに限るものではない。4, 4'-イソプロピリデンジフェノール

(ビスフェノールA)は好ましいフェノールである。適当なエポキシ化ノボラック樹脂には、たとえば、レゾルシノールのジグリシジルエーテル、カテコール、ヒドロキノン、ビスフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールK、テトラプロモビスフェノールA、フェノール・アルデヒド・ノボラック樹脂、アルキル置換フェノール・アルデヒド・ノボラック樹脂、アルキル置換フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、クレゾール・ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、ジシクロペンタジエン・フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン置換フェノール樹脂、ビスフェノールF、テトラメチルピフェノール、テトラメチルテトラプロモピフェノール、テトラメチルトリプロモピフェノール、テトラクロロビスフェノールA、およびこれらの混合物がある。

【0034】また、適当なエポキシ化ノボラック樹脂には、1分子当たり平均1個以上の脂肪族水酸基を有する化合物のグリシジルエーテル、たとえば、脂肪族ジオール類、ポリエーテル・ジオール類、ポリエーテル・テトラオール類、およびこれらの混合物がある。また、1分子当たり平均1個以上の芳香族水酸基を有する化合物のアルキレン・オキシド付加生成物、たとえば、ジヒドロキシフェノール類、ピフェノール類、ビスフェノール類、ハロゲン化ビスフェノール類、アルキル化ビスフェノール類、トリスフェノール類、フェノール・アルデヒド・ノボラック樹脂、ハロゲン化フェノール・アルデヒド・ノボラック樹脂、アルキル化フェノール・アルデヒド・ノボラック樹脂、炭化水素フェノール樹脂、炭化水素ハロゲン化フェノール樹脂、もしくは炭化水素アルキル化フェノール樹脂、またはこれらの混合物の、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、またはブチレンオキシド付加生成物がある。

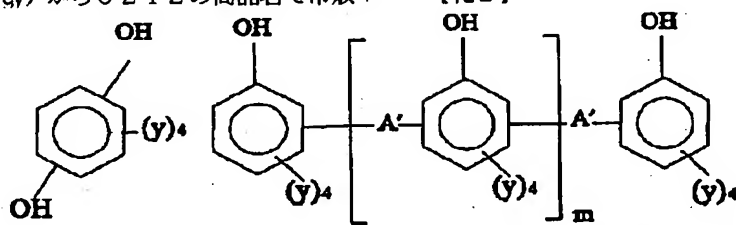
【0035】適当なノボラック・エポキシ樹脂は、チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) から8212の商品名で市販*

*されている。8212樹脂は、テトラプロモビスフェノールAを原料とし、メチルイミダゾールを触媒とする硬化ノボラック樹脂である。8212樹脂はまた溶剤としてメチルエチルケトンを含む。臭素濃度は約29%である。8212の詳細な化学組成は企業の秘密である。パーオキサイド当たりの重量は約230ないし約400、固形分70%、最終ガラス転移温度は約165ないし約175°Cである。このような、または同様の特性を持つノボラック・エポキシ樹脂も適当である。8212樹脂には、チバ・ガイギーから市販されている商品名「ECN1280」のエポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂も含まれる。このチバ・ガイギーから発売されているエポキシ等量が約235、融点が約80°CのECN1280も適当である。ECN1280と類似の特性を有する「ECN1299」も適当な樹脂で、チバ・ガイギーから市販されている。

【0036】「硬化剤」エポキシ・ノボラック樹脂に適した硬化剤には、フェノール・ノボラック樹脂、クレゾール・ノボラック樹脂、およびアルキル変性フェノール樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、およびトリス(ヒドロキシフェニル)メタンなどの多官能性フェノール樹脂に使用する従来のフェノール・ノボラック硬化剤がある。しかし、硬化剤はこれらの硬化剤に限定されない。使用方法も単一の硬化剤の使用に限定されず、2種類以上の硬化剤を組み合わせ使用してもよい。好ましい硬化剤は、テトラプロモビスフェノールAである。

【0037】本発明に使用する適当な芳香族水酸基を含む硬化剤には、たとえば、1分子当たり平均1個以上のフェノール性水酸基を有する化合物がある。このような適当な化合物には、たとえば、ジヒドロキシフェノール類、ピフェノール類、ビスフェノール類、ハロゲン化ビスフェノール類、アルキル化ビスフェノール類、トリスフェノール類、フェノール・アルデヒド・ノボラック樹脂、アルキル化フェノール・アルデヒド・ノボラック樹脂、フェノール・ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、アルキル化フェノール・ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、炭化水素フェノール樹脂、炭化水素ハロゲン化フェノール樹脂、炭化水素アルキル化フェノール樹脂、およびこれらの混合物がある。特に適当な芳香族水酸基を含む化合物には、たとえば下記の式で表される化合物がある。

【化2】



式中、各A'はそれぞれ1ないし約9個、好ましくは1

50 ないし約4個の炭素原子、または-O-、-SO₂-、

もしくは-CO-を有する2価の炭化水素基、Qは1ないし約10個の炭素原子を有する炭化水素基、Q'はハロゲン、または1ないし約4個の炭素原子を有するアルキル基、Yはそれぞれ水素、臭素、塩素、または1ないし約9個、好ましくは1ないし約4個の炭素原子を有する炭化水素基、mは約0.01ないし約10、好ましくは0.1ないし約8、より好ましくは約0.5ないし約6の値である。

【0038】炭化水素基という用語は、あらゆる脂肪族、脂環式、芳香族、アリール置換の脂肪族もしくは、脂環式、または、脂肪族もしくは、脂環式置換の芳香族といった基を意味する。脂肪族基は飽和でも不飽和でもよい。同様に、炭化水素酸素基の用語は、間に酸素結合を有し、炭素がこれに結合した炭化水素基を意味する。好ましい硬化剤は、テトラブロモビスフェノールAである。

【0039】「溶剤」エポキシ・ノボラック組成物では、スクリーン印刷およびコーティングのために、適当な粘性になるように、溶剤を使用する。適当な溶剤には、たとえばアセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類がある。メチルエチルケトンが好ましい溶剤である。

【0040】「他のエポキシ樹脂」この充填組成物には、他のエポキシ樹脂を添加することができる。適当な樹脂には、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノ、ビスフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールK、テトラブロモビスフェノールAのジグリシジルエー

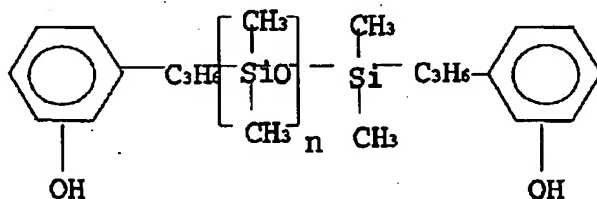
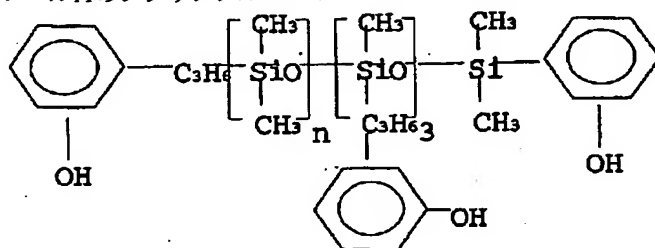
*テルがある。適当な樹脂は、シェル・ケミカル (Shell Chemical) からエポン (Epon) 828の商品名で市販されている、エポキシ等量が約185ないし約195、粘性が約12000センチポアズの、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルがある。

【0041】「エポキシ充填組成物の任意成分」

「柔軟剤」任意ではあるが、脂環式エポキシ組成物に反応性変性剤すなわち「柔軟剤」を添加して、硬化した脂環式エポキシ組成物に柔軟性と耐熱衝撃性を与えるのが好ましい。適当な柔軟剤の例には、脂肪酸類、ポリアゼライン酸無水物、無水ドデセニルこはく酸などの脂肪酸無水物、エチレングリコールなどのジオール類、ポリオール類、エチレングリコールの重合体、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリエーテルジオール、その他水酸基、カルボキシルエポキシ、および（または）無水カルボキシル官能性を有するその他の材料がある。他の適当な柔軟剤には、末端に3価または2価のカルボキシル基、無水カルボキシル基、グリシジル基、および水酸基を有するポリプロピレングリコール、またはポリブチレングリコールがある。

【0042】任意で、エポキシ・ノボラック充填組成物には、柔軟性および耐クラック性を与えるために柔軟剤を添加することができる。適当な柔軟剤には、下記の一般式で表す末端に水酸基を有するシリコン樹脂がある。

【化3】



式中nは10ないし300の整数である。

【0043】末端にカルボキシル基、水酸基、メルカプト基、またはグリシジルエーテルを有するブタジエンを主成分とする共重合体エラストマ、および極性のエチレ

ン基をもった不飽和モノマーも柔軟剤として適している。柔軟剤の数平均分子量は500ないし6000、好ましくは1000ないし2500である。適当な柔軟剤には、ユニオン・カーバイド (Union Carbide) からト

ーン (Tone) 0231の商品名で市販されている、平均分子量が約1200の、ポリカプロラクトンポリオールを主成分とするプレポリマ、およびエルフ・アトケム・ノース・アメリカ (Elf Atochem North America Inc.) からポリBd605の商品名で市販されている、平均分子量が約1200ないし1300のエポキシ化ブタジエン・プレポリマがある。

【0044】「界面活性剤」任意で、界面活性剤をエポキシ組成物に添加して、熱伝導性粉末とエポキシ樹脂との混合を容易にすることができる。界面活性剤を使用する場合、バインダと熱伝導製粉末の合計重量に対して約0.5%ないし約3%、好ましくは約1.2%ないし約1.6%添加する。適当な界面活性剤は、ローム・アンド・ハース社 (Rohm and Haas Co.) のトリトン (Triton) X-100などの非イオン性界面活性剤である。適当な非イオン性界面活性剤には、たとえば、オクチルフェノールまたはノニルフェノールとエチレンオキシドとの反応で得られる界面活性剤がある。

【0045】エポキシ組成物は、任意で、他の硬化促進剤や、各種の可塑剤、エラストマ、充填剤、顔料、表面処理剤などの材料を含有するものでもよい。

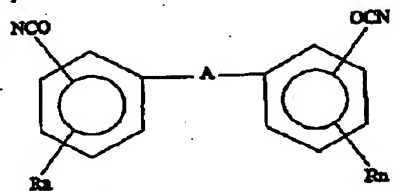
【0046】任意で、エポキシ組成物に添加する表面処理剤には、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、およびこれらの混合物がある。使用する表面処理剤の量は、エポキシ樹脂100部に対して1ないし10部が好ましく、さらに好ましくは1ないし5部である。表面処理剤は、耐湿性を与え、接着性を改善するために使用する。

【0047】「シアネート充填組成物」シアネート充填組成物は、充填組成物の全重量に対して約5%ないし約65%、好ましくは約8%ないし約40%のバインダ、および約35%ないし約95%、好ましくは約60%ないし約92%の導電性粉末を含む。バインダは、樹脂の硬化触媒として作用するのに十分な量、すなわちバインダの全重量に対して約0.05%ないし約5%、さらに好ましくは約0.1%ないし約2%の触媒、およびバインダの全重量に対して約95%ないし約99.95%、*

*さらに好ましくは約98%ないし約99.9%の樹脂からなる。シアネートエステル充填組成物中の樹脂は、シアネートエステル樹脂からなり、他のエポキシ樹脂、たとえば脂環式エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、またはこれらの混合物を含有するものでもよい。

【0048】シアネートエステル樹脂は、2個以上の-O-C≡N基を有し、環状三量体化により硬化する。このシアネートエステル樹脂は単量体でもオリゴマを含む重合体でもよいが、単量体のほうが好ましい。シアネートエステル樹脂は下記の基を有する。

【化4】



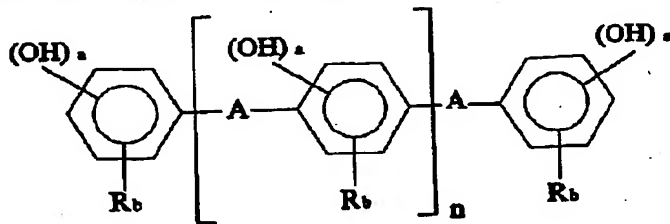
式中、Aは一重結合、またはC(CH₃)(H)、S、O₂、O、C(CF₃)₂、CH₂OCH₂、S、C(=O)、OC(=O)、S(=O)、OP(=O)O、OP(=O)(=O)O、CH₂およびC(CH₃)₂などの2価のアルキレン基、鎖中にO、S、Nなどの異種の原子を有する2価のアルキレン基であり、Rは水素、ハロゲン、または1ないし9個の炭素原子を有するアルキル基であり、nは0ないし4の整数である。

【0049】適したシアネートエステルには、2官能性、多官能性、および芳香族シアネートエステルの重合体がある。

【0050】適した多官能性シアネートは、たとえば対応する多価フェノールとハロゲン化シアネートをトリエチルアミンなどの第3アミンの存在下で反応させる周知の方法で生成させる。これらの方法は、たとえば米国特許第3553244号、第3740348号、および第3755402号明細書に記載されている。

【0051】フェノールは、1個以上の反応性水酸基を有する芳香族化合物であればどれでも使用できるが、好ましくは、下記の式で表されるジまたはトリポリヒドロキシ化合物である。

【化5】



式中、aおよびbはそれぞれ0、1、2、または3であり、少なくとも1個のaは0ではない。nは0ないし約

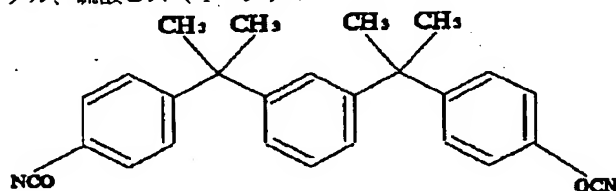
8、好ましくは0ないし3、各Rは妨害されていないアルキル、アリール、アラルキル、異種原子、複素環式、カルボニロキシ、カルボキシ、および同様な環式置換基、たとえば水素、炭素原子が1個ないし6個のアルキル基、炭素原子が1個ないし6個のアリル基、炭素原子が1個ないし6個のアルコキシ基、ハロゲン、マレイミド、プロパルギルエーテル、グリシジルエーテルなど、Aはたとえば芳香族、脂肪族、脂環式、多環式、および異種原子など多価の結合基である。Aの例には、-O-

【0052】他の適当なシアネートエステル樹脂には、1, 3-または1, 4-ジシアナートベンゼン、1, 3, 5-トリシアナートベンゼン、1, 3-, 1, 4-, 1, 6-, 1, 8-, 2, 6-, または2, 7-ジシアナートナフタレン、1, 3, 6-トリシアナートナフタレン、4, 4'-ジシアナートビフェニル、ビス(4-シアナートフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-シアナートフェニル)プロパン、ビス(4-シアナートフェニル)エーテル、ビス(4-シアナートフェニル)チオエーテル、硫酸ビス(4-シア

*ナートフェニル)、亜リン酸トリス(4-シアナートフェニル)、リン酸トリス(4-シアナートフェニル)、ビス(3-クロロ-4-シアナートフェニル)メタン、ノボラックから誘導したシアネート化したノボラック、ビスフェノール型ポリカーボネート・オリゴマから誘導したシアネート化したビスフェノール型ポリカーボネート・オリゴマ、およびこれらの混合物がある。

【0053】芳香族環の間に脂環式の架橋基を有する適当な芳香族シアネートエステル重合体は、ダウ・ケミカル(Dow Chemical Company)から、「ダウXU-71787シアネート」の名称で市販されている。好ましい多官能性シアネートエステルは、チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)からAroCy-L10の商品名で市販されているビスフェノールADジシアネート(4, 4'-エチリデンビスフェノールジシアネート)、チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)からAroCy-F40Sの商品名で市販されているヘキサフルオロビスフェノールAジシアネート、およびチバ・ガイギー(Ciba-Geigy)からRTX-366の商品名で市販されているビスフェノールMジシアネートがある。ビスフェノールMジシアネートは、下記の構造を有する。

【化6】



【0054】他の適当なシアネートエステル樹脂には、下記の誘電率が2.6ないし3.1で、ガラス転移温度(Tg)が約250ないし290℃のホモポリマーがあり、チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)から市販されている。すなわち、REX-378、REX-379、AroCy B-10、B-30、B-40S、B-50の名称で市販されているビスフェノールAジシアネート、AroCy M-10、M-20、M-30、M-40S、M-50の名称で市販されているテトラメチルビスフェノールFジシアネート、AroCy F-40S、F-10の名称で市販されているヘキサフルオロビスフェノールAジシアネートである。充填組成物の他の樹脂については、上記の樹脂の重合度を変化させて使用する。たとえば、記号10は、シアネートエステルが単量体であることを示し、記号30は、シアネート樹脂が半固体の樹脂であることを示し、記号40Sは、シアネート樹脂がブレポリマー溶液であることを示し、記号50は、シアネート樹脂がノンシンタリング(nonsintering)固体樹脂であることを示す。

【0055】ジシアネートのブレポリマーを使用する場合、重合率は通常約40%、好ましくは約30%以下と

30 する。溶剤を使用しない場合は、上述の脂環式樹脂、好ましくはシアネートエステル樹脂は、塗布が可能のように液体でなければならない。また、シアネートエステル樹脂は、三量体のシアネートエステル樹脂の含有率が40%以下であることが好ましい。

【0056】シアネートエステル樹脂に適した触媒には、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、塩化第二鉄、塩化チタン、塩化亜鉛などのルイス酸、酢酸ナトリウム、シアン化ナトリウム、シアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、重炭酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウムなどの弱酸の塩がある。好ましい触媒は、金属のカルボン酸塩、およびコバルト、鉄、亜鉛、および銅のアセチルアセトネート、オクトエート、またはナフテネートなどの金属キレートである。

【0057】「溶剤」シアネート充填組成物には、任意で溶剤を添加することができる。適当な溶剤には、たとえばアセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類がある。溶剤は、バインダと導電性粉末の重量に対して、0ないし約40%、好ましくは約15ないし約25%添加する。

50 【0058】開口を充填する方法

「射出方法」射出法には、射出装置100を使用し、貫通穴やバイアを、脂環式エポキシ充填組成物、液体シアネート充填組成物などの溶剤を含まない充填組成物で充填するのに好ましい方法である。

【0059】射出装置100は、チューブ106内にピストン104を有する容積式ポンプ102を有する。エア・シリンダ108は、空気源110に接続され、ピストン104に接続されてピストン104に動力を供給する。ポンプ102はまた充填チェンバ112および充填組成物容器114に接続されたチューブ111を有する。空気源116も充填組成物容器114に接続されている。チューブ106およびチューブ111は、チェンバ112に集まり、チップ120内にあるチューブ118へ開放されている。チップ120は通常内径が約0.2mm(0.008インチ)で、チップが開口に封止されるように先細になっている。容器114からの充填組成物は、チューブ111からチェンバ112に押し出され、ここでピストン106が定量のペーストをチューブ118から開口130に押し出す。

【0060】射出装置100は、開口の位置を示すXY座標のデータを読み取る従来の設計のコンピュータ制御のXYテーブル(図示されていない)上に取り付けられている。上記の適当な注入装置は、ノバ/ECD(Nova/ECD)からモデル800の名称で、あるいはクリエイティブ・オートメーション(Creative Automation)からモデル18-12の名称で市販されている。充填組成物は、マスクを使用することなく直接バイアに圧入される。容積式ポンプ102は、充填組成物を、バイアの縁部に直接接触する注入チップ130に送り込む。チップの端部は、チップと開口とが封止されるように先細になっている。このことは、充填中に空気を除去するために必要である。充填組成物は圧力約1ないし約6kgf/cm²(15ないし90psi)、好ましくは約3kgf/cm²(40psi)、温度約25ないし約40℃、好ましくは約30℃で、チップを介して注入する。基板122の下に、基板122に直接接触して、ろ紙などのガスを通す多孔質のシート126がある。このシートは、空気を通過させるが、基板122の開口132内の充填組成物は紙の表面を通過しない。シート126は、開口132または基板122の形状に一致するテンプレート128により支持され、これにより空気が開口132から放出される。容積式ポンプを使用することにより、開口が正しく充填されるように充填組成物が正確に計量される。その結果、最少の機械処理により均一な表面が得られる。

【0061】次に、充填組成物を約130ないし約200℃、好ましくは約150ないし約190℃に、約2ないし約4時間、好ましくは約2ないし約3時間加熱して硬化させる。この開口充填法は、厚みが0.25ないし6.3mm(0.01ないし0.25インチ)の広範囲

の回路パネルに適し、直径0.1ないし0.6mm(0.004ないし0.025インチ)の穴に適用できる。この方法はマスクを使用する必要がないので、マスクの製作、洗浄、位置決め、取扱に要する費用と時間が不要になる。充填組成物は、必要な量だけしか注入されず、実際に充填する個々の開口が選択されるので、充填組成物の無駄が最少になる。この方法は、スクリーン印刷と異なり、開口が確実に完全に充填され、バイアや貫通穴が正確に充填されるため、この方法を用いれば、除去を必要とする塊が残らない。

【0062】「犠牲キャリア法」犠牲キャリア法は、ノボラック樹脂組成物、シアネート組成物などの溶剤を含む充填組成物を貫通穴およびバイアに充填する好ましい方法である。

【0063】図3で、開口158を有する基板156上に置かれたマスク154上の、充填組成物152をコーティングした犠牲キャリア150を示す。銅箔、ポリイミドなどの従来の材料の犠牲キャリア150を、充填すべき開口の長さにより決定した所定の厚み、通常は0.025ないし0.25mm(0.001ないし0.01インチ)の充填組成物152でコーティングする。犠牲キャリア150に充填組成物152をコーティングする適切な方法には、たとえば、スクリーン印刷、ワイヤ・ロール・コーティング、その他の周知の方法がある。充填組成物は、キャリア150上で、オープンで約120ないし約140℃好ましくは約130℃に3ないし4分加熱して不完全硬化させる。充填すべき開口158の形状の穴を開けたマスク154を、基板156の表面に位置合わせする。好ましいマスクは、ポリイミドまたは銅箔である。マスクとしては、宇部興産からユピレックス(Upilex)Rの商品名で市販されている、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物とp-フェニレンジアミンから製造したフィルムが適している。次に、コーティングした犠牲キャリア150を、充填組成物コーティングした側を下にして、マスク154の上に置き、積層プレス

(図示されていない)中に入れる。マスク154は、充填する開口に対応する所望の形状の穴が設けてあり、基板156上に位置合わせされている。次に、積層プレスにより、充填組成物が流動するのに十分な温度と圧力をかけ、充填組成物をマスク154を介して開口158中に押し出す。コーティングした犠牲キャリアは、積層プレス内で、所期の圧力、たとえば、7ないし25kgf/cm²(100ないし350psi)、好ましくは10kgf/cm²(150psi)、および140ないし約200℃、好ましくは約185℃の温度に、60ないし190分、好ましくは120分間保持して、充填組成物を硬化させる。積層サイクル後、犠牲キャリア150およびマスク154を、基板156から手ではがすなどにより除去する。基板156の表面上に残った充填組成物は、研磨などの従来の機械的手段、または化学的手

段により除去する。この方法により、直径が0.05ないし0.6mm(0.002ないし0.025インチ)のバイアおよび貫通穴が充填される。

【0064】図4に、犠牲キャリア法により開口を充填し、犠牲キャリアを除去した後の基板を示す。

【0065】「オーバープレーティング」バイアまたは貫通穴を充填し、硬化させ、必要があれば研磨などの従来の方法で平坦化した後、金属、好ましくは銅でオーバープレーティングする。バイアまたは貫通穴を充填するのに射出法を使用した場合は、通常平坦化の必要はなく、充填したバイアおよび貫通穴は直接メッキすることができる。酸メッキ、無電解メッキなど、従来のシーディング法およびメッキ法を使用することができる。代替方法として、充填組成物が金属粒子を含有する場合は、充填した貫通穴またはバイアを直接無電解メッキすることができる。このような直接メッキの場合、充填組成物中の金属粒子がシード層として機能する。このメッキ法により、シード処理の必要がなくなる。銅はいかなる厚さにもメッキできるが、厚さが約2.5ないし約12.5ミクロン(100ないし500マイクロインチ)、好ましくは約5ないし約7.5ミクロン(200ないし300マイクロインチ)の場合に良好な結果が得られる。メッキ時間は、約5分ないし約5時間、好ましくは10ないし約60分が適当である。オーバープレーティングの厚みが約0.75ないし約3.25ミクロン(30ないし130マイクロインチ)の場合、シップレイ(Shipley)社のシップレイC3000などの無電解メッキ浴が使用できる。オーバープレーティングの厚みが約3.25ミクロン(130マイクロインチ)を超える場合、シップレイC3000などの従来の「フル・ビルド」無電解メッキ浴を使用した後、シャーリング(Scherinq)、マクダーミド(MacDermid)、シップレイ(Shipley)などから市販されている酸銅メッキ浴を使用することができる。

【0066】オーバープレーティングは、基板製造の種々の段階で行うことができる。たとえば、貫通穴およびバイアの充填を、サブトラクティブ回路形成工程の前に行う場合は、たとえばパラジウム・スズ・コロイドなどの従来のシード層を基板表面に付着させた後、従来の電解または無電解銅メッキ、および従来の回路のサブトラクティブ・エッチングを行うシード・プロセスを行う。

【0067】代替方法として、細線サブトラクティブ回路形成が必要な場合には、回路線を開口の充填および平坦化の完了直後にエッチングすることができる。薄い、積層した銅箔中に細線構造を画定するには、従来のサブトラクティブ回路形成を使用することができる。従来の無電解銅メッキは、カードに溶ダ・マスクをコーティングした後に行う。メッキは溶ダ・マスクで被覆された部分には行われず、充填した開口の端部、および、他の露出した銅の表面のみがメッキされる。

【0068】従来の全アディティブ回路も、充填した開口を有する基板上に形成することができる。開口を充填し、平坦化した後、積層した銅箔を表面からエッチングし、従来のシード層を付着させた後、フォトレジストをパターン形成し、所望の厚みに回路線の無電解銅メッキを行う。

【0069】代替方法として、きわめて細かいグリッド・バイア密度が必要な場合、たとえば、パッド・オン・パッド・インターポーザ・カードまたは直接チップ取付構造の場合は、充填した開口の端部のみをメッキする下記の方法が用いられる。開口の充填と平坦化の後、必要に応じて、基板をエッチングして表面の金属を除去する。次に、シーディングを行わずに基板に無電解銅メッキを行う。メッキは充填した開口の端部のみ起こり、開口を充填する材料中の金属粒子が銅の付着のシードまたは触媒となる。このようにして、メッキは正確に充填した開口の端部のみ限定され、突起した銅のバンプの構造が得られる。次にこれらの銅のバンプに従来のインターコネクト金属、たとえば、ニッケル・金、または、スズ・鉛などによりオーバープレーティングを行い、パッド・オン・パッドまたは直接チップ取付サイトを得る。この方法により、0.25mm(0.01インチ)未満のバイアまたは相互接続グリッドが得られる。

【0070】オーバープレーティングにより、溶ダ・ボールが置かれる表面が得られる。これにより溶ダ・ボールが貫通穴またはバイアの上に置かれ、パッケージング密度が増大する。

【0071】例1および2の充填した貫通穴またはバイアは、充填組成物中の金属をシード層としてオーバープレーティングしたものである。例1、2、および5は、銅の無電解メッキにより、約2.5ないし約7.5ミクロン(100ないし300マイクロインチ)の厚みにオーバープレーティングしたものである。

【0072】「抵抗の実施例」本発明を主として導電性および非導電性の貫通穴およびバイアについて述べたが、貫通穴およびバイアを、所期の固有抵抗の充填組成物で充填して、バイアまたは貫通穴に抵抗を形成することもできる。抵抗は回路の構成要素であり、所定の抵抗値を有する。抵抗を有する貫通穴またはバイアを使用することにより、個別のチップまたはピン・イン・ホール型の抵抗により占められる回路板表面上の空間を減少させることができる。この方法により、他の方法で製作、組立を行った抵抗と比較して、許容誤差が小さく、コストを削減し、電気的性能が改善された抵抗を得ることができる。

【0073】本発明の充填組成物は、エポキシ充填組成物およびシアネート充填組成物とも、抵抗充填組成物を得るために製造することができる。代表的な抵抗充填組成物は、充填組成物の全重量に対して約25ないし約95%、好ましくは約35ないし約95%の導電性粉末

と、充填組成物の全重量に対して約5ないし約75%、好ましくは約5ないし約65%のバインダからなる。

【0074】他の抵抗値を有する抵抗は、下記の周知の抵抗式を用いて製造することができる。

$$R = \rho L / A$$

上式で、R=抵抗値(Ω)

ρ =材料の固有抵抗(Ω・cm)

L=抵抗の長さ=回路板の厚み

A=断面積

所期の抵抗値は、回路板の厚み、充填すべき穴の直径、抵抗充填組成物の固有抵抗、またはこれらの組み合わせを変化させることにより得られる。抵抗充填組成物の固有抵抗は、充填組成物中の導電性粉末の比率を通常銅では0ないし40%、炭素では通常0ないし90%の範囲で変化させ、TaSi、NiCr、NiP、もしくは、これらの混合物などの物質を加えることにより、または成分粒子の寸法、形状を変化させ、もしくはこれらを組み合わせることにより変化させることができる。さらに、所期の抵抗値を得るためには、2種類の異なる抵抗材料を混合することもできる。抵抗は、開口を射出法、犠牲キャリア法、または従来の方法により抵抗充填組成物で充填することにより形成することができる。

【0075】精密な抵抗は、穴を充填し、充填組成物を硬化された後、銅のオーバーブレーティングの前にレーザまたは研磨トリミング法を使用して形成することができる。トリミング法では、抵抗の両端の抵抗値を電気的に測定した後、トリミングし再び検査する。犠牲キャリア法で開口を充填した場合は、回路板の上面および下面に積層し、穴を開けた銅箔がレーザまたは研磨トリミングのマスクとして機能し、過剰の抵抗充填組成物は穴から除去されるが、他からは除去されない。このトリミングの結果、レジスタの長さは短縮され、抵抗も減少する。

【0076】このレジスタ・イン・ホール法は、メッキした抵抗の端部の上面または下面にソルダ・ボール接続を行うのに使用することはできる。抵抗充填組成物での開口の充填は、一般に貫通穴のメッキ前に行う。好ましくは、貫通穴中の抵抗は、エミッタ結合ロジック型用途に必要な孤立した末端抵抗を大量に製造するのに用いる。

【0077】貫通穴中に形成した抵抗は、従来の個別抵抗組立技術に比較して、コストの削減、回路板表面の面積の減少、信頼性の向上、および電気的性能の向上の他、従来の平坦および埋め込み抵抗技術と比較しても他の利点を有する。これらの利点には、製造費の減少、および抵抗の許容誤差の減少がある。この抵抗の設計は、新しく開けた貫通穴の漏洩試験後に、必要な穴を抵抗充填組成物で充填することにより、隣接する回路網間の漏洩試験を行うのに望ましい高信頼性の用途にも利用できる。最終工程として行う場合、抵抗の端部を、導電性の

はんだ付け可能なエポキシ材料で被覆するか、またはメッキして抵抗の露出した端部にパッドを形成することができる。このようなメッキは、従来の方法でも、本明細書に開示したオーバーブレーティング法でもよい。

【0078】充填組成物の例

(例1) ユニオン・カーバイド(Union Carbide)からERL-4221の名称で市販されている3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート約4.25重量部、ヘキサヒドロフタル酸無水物メチル約4.31重量部、ユニオン・カーバイドから市販されているTone0231約1.12重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール約0.326重量部、エルフ・アトケム・ノース・アメリカ(Elf Atochem North America Inc.)から市販されているPoly Bd-605約1.17重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント(Alcan Powder and Pigments)から市販されている、粒子径が10ミクロン未満の銅粉約100.86重量部を配合して、脂環式エポキシ充填組成物を生成した。カード中のバイアを、この組成物で、射出法を用いて充填した。この組成物を、約140℃で約1.5時間硬化させた。次に充填したバイアを下記のオーバーブレーティング法によりオーバーブレーティングした。バイアの一部は、表面をまずシップレイの無電解ブースでシーディングした後、シップレイの酸性銅メッキ浴を用いて従来法により酸性メッキを行った。他の部分は表面をPd/Snコロイドでシーディングした後、シップレイC3000を用いて無電解銅メッキを行った。バイアを充填したカードにおいて、ソルダ・ボール接続技術を、20ないし80℃のATC試験を2650サイクル行って評価したところ、故障は認められなかった。さらに、はんだ衝撃試験を3回繰り返したが、故障は生じなかった。バイアの他の部分を充填組成物中の銅を無電解メッキのシード層として使用してメッキしたところ、このオーバーブレーティング法により充填したバイアは適切にオーバーブレーティングされた。

【0079】(例2) ユニオン・カーバイド(Union Carbide)からERL-4221の名称で市販されている3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート約4.32重量部、ヘキサヒドロフタル酸無水物約4.16重量部、ユニオン・カーバイドから市販されているTone0231約1.08重量部、ベンジルジメチルアミン約0.052重量部、エルフ・アトケム・ノース・アメリカ(Elf Atochem North America Inc.)から市販されているPoly Bd-605約1.06重量部、メッツ・メタラージカル・コーポレーション(Metz Metallurgical Corporation)から市販されている、粒子径が4ミクロン未満の銅粉約42.36重量部を配合して、脂環式エポキシ充填組成物を生成した。メッキした貫通穴を、この

組成物で、射出法を用いて充填した。この組成物を、約140ないし150℃で約2時間硬化させた。

【0080】(例3) ユニオン・カーバイド (Union Carbide) からERL-4221の名称で市販されている3, 4-3-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート約4.4重量部、ヘキサヒドロフタル酸無水物メチル約4.00重量部、ユニオン・カーバイドから市販されているTone 0231約1.15重量部、ベンジルジメチルアミン約0.072重量部、エルフ・アトケム・ノース・アメリカ (Elf Atochem North America Inc.) から市販されているPoly Bd-605約1.20重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント (Alcan Powder and Pigments) から市販されている、粒子径が10ミクロン未満の銅粉約31.77重量部を配合して、脂環式エポキシ充填組成物を生成した。メッキした貫通穴を、この組成物で、射出法を用いて充填し、約140ないし160℃で約1.5時間硬化させた。

【0081】(例4) ユニオン・カーバイド (Union Carbide) からERL-4221の名称で市販されている3, 4-3-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート約4.50重量部、ヘキサヒドロフタル酸無水物メチル約4.34重量部、ユニオン・カーバイドから市販されているTone 0231約1.08重量部、ベンジルジメチルアミン約0.11重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント (Alcan Powder and Pigments) から市販されている、粒子径が10ミクロン未満の銅粉約45.36重量部を配合して、脂環式エポキシ充填組成物を生成した。この組成物を、射出法で、メッキした貫通穴を充填するのに使用した。次にこの組成物を約140ないし160℃で約2時間硬化させた。

【0082】(例5) チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) から8212の名称で市販されている、メチルエチルケトン約30%を含有するエポキシ・ノボラック20.18重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント (Alcan Powder and Pigments) から市販されている銅粉約55.4重量部、表面処理剤、すなわちダウ・コーニング (Dow Corning) から市販されているシラン・カップリング材Z-6040約0.18重量部、および2-エチル-4-メチルイミダゾール約0.045重量部を配合して、ノボラック・エポキシ充填組成物を生成した。犠牲キャリア法によりバイアを充填する際の、約28g (1オンス) の銅箔にコーティングするのに適した粘性にするために、約10重量部のメチルエチルケトンを追加した。コーティングの厚みを、0.05mm (0.002インチ)、0.1mm (0.04インチ)、および0.16mm (0.0065インチ) とした銅箔を使用した。各種の基板、たとえば、厚みが1mm (0.04インチ)、1.5mm (0.06インチ)、および2.

5mm (0.1インチ)、各種のバイア直径 (0.05mm (0.002インチ)) 間隔で0.1ないし0.3mm (0.004ないし0.012インチ))、パターン20cm×3.8cm (8×1.5インチ) (バイアの数1000) のFR-4回路板を、基板の穴のパターンに位置合わせしたマスクとともに積層プレス中に置いた。コーティングした側をポリアミドのマスクに向けて、犠牲キャリアを置いた。次にパッケージ全体を、真空中に7分置いてから加熱した。積層圧力10kgf/cm² (150psi) を、ピーク温度を185℃にして2時間保持した。各種の基板、バイア直径、およびコーティング厚みのもののすべてのバイアを完全に充填した。充填したバイアを有するパネルを、最初に表面をシーディングした後、シブレイC3000を用いて無電解銅メッキを行った。

【0083】(例6) チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) からArocy L10の名称で市販されているビスフェノールADジシアネート約7.6重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント (Alcan Powder and Pigments) から市販されている銅粉約43.5重量部、オクタン酸亜鉛約0.25重量部を配合して、シアネートエステル充填組成物を生成した。バイアを、この組成物で、射出法を用いて充填し、約200ないし220℃で、窒素雰囲気中で約3時間硬化させた。

【0084】(例7) チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) からArocy L10の名称で市販されているビスフェノールADジシアネート約7.6重量部、シェル・ケミカル (Shell Chemical) のEPON828約2.5重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント (Alcan Powder and Pigments) から市販されている銅粉約43.5重量部、オクタン酸亜鉛約0.25重量部を配合して、シアネートエステル充填組成物を生成した。バイアを、この組成物で、射出法を用いて充填し、組成物を約180ないし190℃で、約2時間硬化させた。

【0085】(例8) チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) からArocy L10の名称で市販されているビスフェノールADジシアネート約7.6重量部、チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) のクレゾール・ノボラック・エポキシ樹脂ECN-1280約3.5重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント (Alcan Powder and Pigments) から市販されている銅粉約44.5重量部、オクタン酸亜鉛約0.25重量部を配合して、シアネートエステル充填組成物を生成した。バイアを、この組成物で、射出法を用いて充填し、約175ないし195℃で、約2時間硬化させた。

【0086】(例9) チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) からArocy L10の名称で市販されているビスフェノールADジシアネート約7.6重量部、ジノニルフェニルシアネート約2.5重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント (Alcan Powder and Pigments) か

ら市販されている銅粉約43.5重量部、オクタン酸亜鉛約0.25重量部を配合して、シアネートエステル充填組成物を生成した。パイアを、この組成物で、射出法を用いて充填し、組成物を約160ないし190℃で、約2時間硬化させた。

【0087】(例10)チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)からRTX-366の名称で市販されているビスフェノールMジシアネート約8.5重量部、ビスフェノールADジシアネート約1.5重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント(Alcan Powder and Pigments)から市販されている銅粉約45.3重量部、オクタン酸亜鉛約0.2重量部、およびメチルエチルケトン約20重量部を配合して、シアネートエステル充填組成物を生成した。この組成物を約28g(1オンス)の犠牲キャリアの銅箔にコーティングし、空気乾燥し、約140℃のオーブンで、3ないし4分間不完全に架橋させて、例5と同様の評価を行った。

【0088】(例11)チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)からArocy L10の名称で市販されているビスフェノールADジシアネート約8.2重量部、シェル・ケミカル(Shell Chemical)のEPON828約2.5重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント(Alcan Powder and Pigments)から市販されている銅粉約45.5重量部、オクタン酸亜鉛約0.25重量部、およびメチルエチルケトン約30重量部を配合して、シアネートエステル充填組成物を生成した。この組成物を約28g(1オンス)の犠牲キャリアの銅箔にコーティングし、空気乾燥し、約140℃のオーブンで、3ないし4分間Bステージに硬化させて、例5と同様の評価を行った。各種の基板、すべてのパイア直径、およびすべてのコーティング厚みとも、パイアは完全に充填された。

【0089】(例12)チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)から8212の名称で市販されている、メチルエチルケトン約30%を含有するエポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂30.6重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント(Alcan Powder and Pigments)から市販されている銅粉約63.6重量部、ダウ・コーニング(Dow Corning)から市販されているシラン・カップリング材Z-6040約0.22重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール約0.03重量部、およびキャボット・コーポレーション(Cabot Corporation)から市販されているカーボン・ブラック、Vulcan P約20.5重量部を配合して、ノボラック・エポキシ充填組成物を生成した。犠牲キャリア法によりパイアを充填する際の、約28g(1オンス)の銅箔をコーティングするのに適した粘性にするために、約10重量部のメチルエチルケトンを添加した。エポキシ組成物の固有電気抵抗は0.05Ω・cmであった。コーティングの厚みを、0.05mm(0.002インチ)および0.075mm(0.003インチ)とした銅箔を作成した。

【0090】厚みが1.5mm(0.06インチ)の基板、メッキしていないパイア直径0.35mm、パターン20cm×3.8cm(8×1.5インチ)(パイアの数1000)のFR-4回路板を、基板の穴のパターンに位置合わせしたマスクとともに積層プレス中に置いた。コーティングした側をポリアミドのマスクに向けて、犠牲キャリアを置いた。次にパッケージ全体を、真空下に7分置いてから加熱した。積層圧力10kgf/cm²(150psi)を、ピーク温度を185℃にして2時間保持した。各種の基板、パイア直径、およびコーティング厚みのもののすべてのパイアを完全に充填した。次に回路板に穴を開け、パラジウム・スズのコロイドでシーディングし、従来法により酸性銅メッキを行い、回路を形成して、抵抗の各端部をメッキした銅で被覆した。穴内の抵抗は、平均抵抗が50Ωであった。

【0091】(例13)チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)から8212の名称で市販されている、メチルエチルケトン約30%を含有するエポキシ・クレゾール・ノボラック20.6重量部、キャボット・コーポレーション(Cabot Corporation)のカーボン粉末ブラック・パールズ(Black Pearls)2000約37.5重量部、ダウ・コーニング(Dow Corning)から市販されているシラン・カップリング材Z-6040約0.2重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール約0.045重量部を配合して、ノボラック・エポキシ充填組成物を生成した。犠牲キャリア法によりパイアを充填する際の、約28g(1オンス)の銅箔をコーティングするのに適した粘性にするために、約10重量部のメチルエチルケトンを添加した。コーティングの厚みを、約0.05mm(0.002インチ)および0.075mm(0.003インチ)とした銅箔を作成した。これらの銅箔を、例12と同様にFR4回路板に積層した。

【0092】(例14)ユニオン・カーバイド(Union Carbide)からERL-4221の名称で市販されている3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート約4.4重量部、ヘキサヒドロフタル酸無水物メチル約4.0重量部、ユニオン・カーバイド(Union Carbide)から市販されているTone 0231約1.11重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール約0.296重量部、エルフ・アトケム・ノース・アメリカ(Elf Atochem North America Inc.)から市販されている柔軟剤Poly Bd-605約0.9重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント(Alcan Powder and Pigments)から市販されている、粒子径が10ミクロン未満の銅粉約43.86重量部、およびキャボット・コーポレーション(Cabot Corporation)から市販されているカーボン・ブラック、Vulcan XC72約11重量部を配合して、脂環式エポキシ充填組成物を生成した。上記の材料は、低せん断ミキサを用いて配合し、真空デシケータ

でガス抜きを行い、試験のためにフリーザ中に置いた。つぎにパイアを、この組成物で、射出法を用いて充填し、約140℃で約2時間硬化させた。

【0093】(例15)チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) からArocy L10の名称で市販されているビスフェノールA Dジシアネート約6重量部、シェル・ケミカル (Shell Chemical) のEPON828約4.5重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント (Alcan Powder and Pigments) から市販されている銅粉約30.5重量部、キャボット・コーポレーション (Cabot Corporation) から市販されているカーボン・ブラック、Vulcan P約6重量部、オクタン酸亜鉛約0.10重量部を配合して、シアネートエステル充填組成物を生成した。パイアを、この組成物で、射出法を用いて充填し、約180℃で、約1.5時間硬化させた。

【0094】(例16)チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) からRTX-366の名称で市販されているビスフェノールMジシアネート約6重量部、チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) からArocy L10の名称で市販されているビスフェノールA Dジシアネート約6重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント (Alcan Powder and Pigments) から市販されている銅粉約4.3重量部、キャボット・コーポレーション (Cabot Corporation) から市販されているカーボン・ブラック、Vulcan XC72約9重量部、オクタン酸亜鉛約0.15重量部を配合して、シアネートエステル充填組成物を生成した。パイアを、この組成物で、射出法を用いて充填し、約185℃で、約2時間硬化させた。

【0095】上記の例2ないし16は、すべてパイアを完全に充填した。

【0096】本発明は主としてソルダ・ボール接続モジュールの取付に関して述べているが、従来の表面取付構成要素または直接チップ取付C-4ソルダ・ジョイントなど、他の表面装置にも適用できる。

【0097】まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

【0098】(1)回路キャリアのパイアおよび貫通穴を充填する充填組成物であって、

a. 約5ないし約65重量%の、

i. 約25ないし約100重量%の、脂環式エポキシ樹脂、ノボラック・エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、およびこれらの混合物からなるグループから選択した樹脂と、

ii. 0ないし約75重量%、樹脂が脂環式エポキシ樹脂である場合には約25ないし約75重量%の硬化剤と、

iii. 上記樹脂の硬化を促進させるのに十分な量の触媒と、からなるバインダと、

b. 約35ないし約95重量%の導電性粉末と、を含み、上記充填組成物をパイアおよび貫通穴に充填し、硬化させた場合、実質的に空隙がなく、収縮が約0.8%

未満であることを特徴とする充填組成物。

(2) 上記樹脂が、分子量が約200ないし800である脂環式エポキシ樹脂であり、上記硬化剤が無水物硬化剤であり、上記導電性粉末が金属粉からなることを特徴とする、上記(1)記載の充填組成物。

(3) 上記脂環式エポキシ樹脂が7-オキサビシクロ(4.1.0)ヘプタン-3-カルボン酸7-オキサビシクロ(4.1)ヘプト-3-イルメチルエステルであり、上記触媒が第三アミンまたはイミダゾールであり、無水物硬化剤がヘキサヒドロフタル酸無水物またはメチルヘキサヒドロフタル酸無水物であり、導電性粉末が金属粉からなることを特徴とする、上記(2)記載の充填組成物。

(4) 上記樹脂が、エポキシド当たりの重量が約200ないし約500のエポキシ・ノボラック樹脂であり、さらに約10ないし約60%の有機溶剤を含有することを特徴とする、上記(1)記載の充填組成物。

(5) 上記有機溶剤がメチルエチルケトンを含み、上記硬化剤がテトラブロモビスフェノールAを含み、上記エポキシ・ノボラック樹脂がエポキシ当量約230ないし約400、融点約80℃のものであり、上記導電性粉末がカーボンであることを特徴とする、上記(4)記載の充填組成物。

(6) 上記有機溶剤がメチルエチルケトンを含み、上記硬化剤がテトラブロモビスフェノールAを含み、上記エポキシ・ノボラック樹脂がエポキシ当量約230ないし約400、融点約80℃のものであり、上記導電性粉末が金属であることを特徴とする、上記(4)記載の充填組成物。

(7) 上記導電性粉末が銅を含むことを特徴とする、上記(6)記載の充填組成物。

(8) 上記樹脂がシアネートエステル樹脂であることを特徴とする、上記(1)記載の充填組成物。

(9) 上記シアネートエステル樹脂が4,4'-エチリデンビスフェノールジシアネートを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛またはオクタン酸マンガンをであることを特徴とする、上記(8)記載の充填組成物。

(10) 上記シアネートエステル樹脂がビスフェノールMジシアネートを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛を含むことを特徴とする、上記(8)記載の充填組成物。

(11) 上記シアネートエステル樹脂がビスフェノールMジシアネートおよび4,4'-エチリデンビスフェノールジシアネートを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛であることを特徴とする、上記(8)記載の充填組成物。

(12) 上記シアネートエステル樹脂が4,4'-エチリデンビスフェノールジシアネートおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテルを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛を含むことを特徴とする、上記(8)記載の充填組成物。

(13) 上記シアネートエステル樹脂が4,4'-エチ

リデンビスフェノールジシアネートおよびジノニルフェニルシアネートを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛を含むことを特徴とする、上記(8)記載の充填組成物。

(14) 上記シアネートエステル樹脂が4, 4'-エチリデンビスフェノールジシアネートおよびエポキシ当量約230ないし約400、融点約80℃であるエポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂を含み、触媒がオクタン酸亜鉛を含むことを特徴とする、上記(8)記載の充填組成物。

(15) 基板中のバイアまたは貫通穴などの開口を充填する方法であって、

- 少なくとも1個の充填すべき開口を有する基板を用意し、
- 充填組成物を含み、充填組成物を開口に射出するための射出装置を用意し、
- 充填組成物を開口に射出する工程を含む方法。

(16) 上記充填組成物が金属を含んでおり、さらに充填した開口をオーバープレートするために、該金属をシード層として使用することを特徴とする、上記(15)記載の方法。

(17) 基板中のバイアまたは貫通穴などの開口に硬化性充填組成物を供給する方法であって、

- 少なくとも1個の充填すべき開口を有する基板を用意し、
- 充填組成物を用意し、
- 充填組成物のキャリアを用意し、
- 充填組成物を上記キャリアにコーティングし、
- 上記基板の開口と位置合わせされた少なくとも1個の開口を有するマスクを上記基板の表面上に置き、
- 上記マスクを置いた基板上に上記充填組成物をコーティングした上記キャリアを置き、
- 上記キャリアに十分な熱と圧力をかけて上記充填組成物を上記開口中に流入させる工程を含む方法。

(18) 上記充填組成物が金属を含んでおり、さらに充填した開口をオーバープレートするために、該金属をシード層として使用することを特徴とする、上記(17)記載の方法。

(19) 回路キャリア中に抵抗を形成する方法であって、

- 少なくとも1個の開口を有する回路キャリアを用意し、
- 開口に抵抗充填組成物を充填して、端部が露出した抵抗を設け、
- 抵抗の抵抗値を測定し、
- 抵抗をトリミングして所期の抵抗値を得る工程を含む方法。

(20) 上記充填組成物が金属を含んでおり、さらに充填した開口をオーバープレートするために、該金属をシード層として使用することを特徴とする、上記(19)記載の方法。

(21) 回路キャリア中に所定の抵抗値を有する抵抗を形成する方法であって、

- 少なくとも1つの、寸法または体積が既知の開口を有する回路キャリアを用意し、
- 下記の式により、所定の抵抗値を得るのに必要な材料の固有抵抗値を計算し、

$$R = \rho L / A$$

R = 抵抗値(Ω)

ρ = 材料の固有抵抗(Ω・cm)

L = 抵抗の長さ = 回路板の厚さ

A = 断面積

- 工程bで計算した材料の固有抵抗値の充填組成物を生成し、
- 上記開口を上記抵抗充填組成物で充填する工程を含む方法。

(22) 2つの回路キャリア間を接続する方法であって、

- 少なくとも1つの開口を有する第1の回路キャリアを用意し、
- 表面上に少なくとも1つの溶ダ・ボールを有する第2の回路キャリアを用意し、
- 充填組成物を用意し、
- 上記開口に上記充填組成物を充填し、
- 上記充填した開口の少なくとも1端に金属をオーバープレートしてパッドを形成し、
- 上記溶ダ・ボールを上記パッドに接続する工程を含む方法。

(23) a. 少なくとも1つの、充填組成物を充填した開口を有する第1の回路キャリアを形成し、

- 充填した開口の上面に設けた金属パッドと、
- パッドの上面に設けた溶ダ・ボールからなる、回路キャリア。

(24) 上記開口がメッキした貫通穴またはメッキしたバイアであることを特徴とする、上記(23)記載の回路キャリア。

(25) 上記開口がメッキしない貫通穴またはメッキしないバイアであることを特徴とする、上記(23)記載の回路キャリア。

(26) 上記溶ダ・ボール上にさらに第2の回路キャリアを有することを特徴とする、上記(23)記載の回路キャリア。

【0099】

【発明の効果】本発明のバイア充填組成物を用いて、回路板のバイアおよび貫通穴を充填することで、溶ダ・ボール接続を直接、バイアおよび貫通穴に行うことができ、これにより、回路板表面の面積の削減、信号線長さの短縮、配線性の向上が達成され、高い信頼性をもったはんた接続が行われた。

【図面の簡単な説明】

50 【図1】本発明のエポキシ組成物で充填し、端部を銅の

層で被覆した、メッキした貫通穴を示す断面図である。ただし縮尺は現物のとおりではない。銅層の上に溶ダ・ボールが置かれている。

【図2】本発明の射出方法に使用する容積形ポンプ・システムの略図である。

【図3】充填組成物をコーティングした犠牲キャリアを基板に適用した断面図である。ただし縮尺は現物のとおりではない。

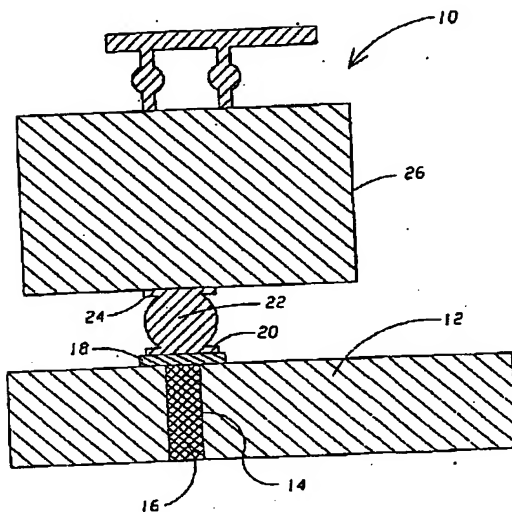
【図4】犠牲キャリア法により充填した開口を有する基板を示す断面図である。ただし縮尺は現物のとおりではない。

【符号の説明】

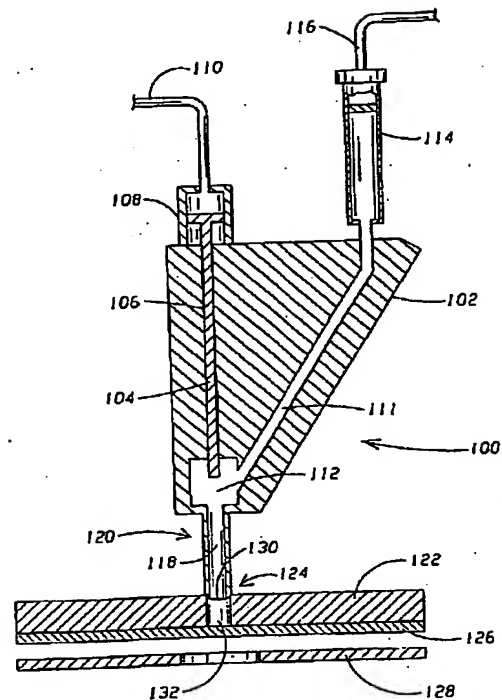
- 12 基板
- 14 貫通穴
- 16 充填組成物
- 18 バッド

- * 20 はんだ
- 22 ソルダ・ボール
- 24 はんだ
- 26 チップ・キャリア
- 100 射出装置
- 102 ポンプ
- 104 ピストン
- 108 エア・シリンダ
- 112 チェンバ
- 114 容器
- 120 チップ
- 122 基板
- 126 シート
- 128 テンプレート
- 130 注入チップ
- * 132 開口

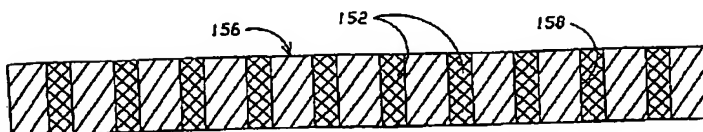
【図1】



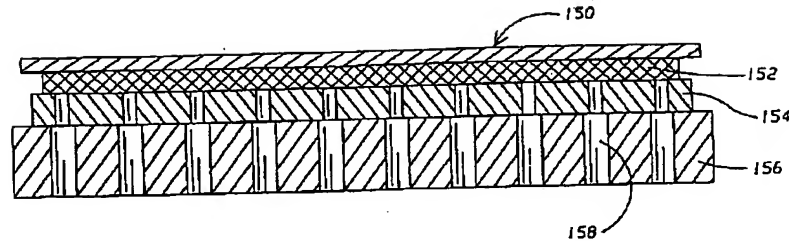
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 163/00	P J U			
	P K B			
H 0 1 B 1/20		Z		
H 0 5 K 1/09		D 6921-4E		
3/40		K 7511-4E		
(72)発明者	クリスティーナ・マリー・ボイコ アメリカ合衆国13748 ニューヨーク州コ ンクリン コンクリン・ロード ボックス 394			
(72)発明者	バートラン・ジョー・ケイソン アメリカ合衆国78727 テキサス州オース チン コビングトン・トレイル12805			
(72)発明者	リチャード・マイケル・コズロウスキ アメリカ合衆国13732 ニューヨーク州ア バラチン ヴァン・ライバー・ロード5			
(72)発明者	ジョセフ・デュアン・クレサ アメリカ合衆国13903 ニューヨーク州ビ ングハムトン レノール・ドライブ4252			
(72)発明者	ジョン・マシュー・ローファー アメリカ合衆国14892 ニューヨーク州ウ ェイヴァリー リンカーン・ストリート・ エクステンション213			
(72)発明者	フィリップ・チショー・リユー アメリカ合衆国13760 ニューヨーク州エ ンドウェル タラン・ドライブ1158			
(72)発明者	ヴォヤ・リスタ・マルコヴィチ アメリカ合衆国13760 ニューヨーク州エ ンドウェル ジョエル・ドライブ3611			
(72)発明者	イスサ・サイド・マウムード アメリカ合衆国13732 ニューヨーク州ア バラチン グラン・ロード75			
(72)発明者	ジェームス・フランシス・ムスカ アメリカ合衆国13790 ニューヨーク州ジ ョンソン・シティ ノース・ストリート 106			
(72)発明者	コスタス・ババトマス アメリカ合衆国13760 ニューヨーク州エ ンディコット コベントリー・ロード75			
(72)発明者	ジョセフ・ジーン・サビア アメリカ合衆国13815 ニューヨーク州ノ ーウィッチ シェルドン・ストリート8			
(72)発明者	リチャード・アンソニー・シューマッハー アメリカ合衆国13760 ニューヨーク州エ ンディコット コベントリー・ロード53			